BEST AVAILABLE COPY

COSMETIC

Publication number: JP2025411

Publication date: 1990-01-26

Inventor:

SUZUKI KAZUHIRO; SHIMIZU TORU

Applicant:

KOBAYASHI KOSE CO

Classification:

- international:

C08F290/06; C08F290/00; (IPC1-7): A61K7/00;

A61K7/02; A61K7/043

- european:

A61K7/48N3

Application number: JP19880172967 19880712 Priority number(s): JP19880172967 19880712

Report a data error here

Abstract of JP2025411

PURPOSE:To provide a cosmetic containing an acryl-silicone graft copolymer having a specific organosiloxane side chain as a film-forming agent, having high cosmetic functionality and good applicability and forming a coating film having excellent water-resistance, oil-resistance and physical properties of the film. CONSTITUTION:The objective cosmetic having the above effects contains a film-forming agent consisting of an acryl-silicone graft copolymer produced by the radical copolymerization of (A) a dimethylpolysiloxane compound having a radically polymerizable group at one terminal of the molecule chain and expressed by formula (Me is CH3; R1 is CH3 or H; R2 is 1-20C bivalent saturated hydrocarbon group having straight or branched carbon chain which may be interrupted with 1-2 ether bonds; I is 3-300) and (B) a radically polymerizable monomer composed mainly of an acrylate and/or a methacrylate at a polymerization ratio (A:B) of 1:(19-1).

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑩ 日本国特許庁(JP)

① 特許出願公開

⑫ 公 開 特 許 公 報 (A) 平2-25411

Solnt, Cl. 5

識別記号

庁内整理番号

個公開 平成2年(1990)1月26日

A 61 K 7/02 7/00 7/043 Z 7306-4C 7306-4C 7306-4C

> 審査請求 未請求 請求項の数 1 (全9頁)

会発明の名称 化粧料

> ②特 願 昭63-172967

> > 徹

29出 願 昭63(1988)7月12日

⑩発 明 者 鈴 木 弘

東京都北区栄町48番18号 株式会社小林コーセー研究所内

饱発 明者 清 水 東京都北区栄町48番18号 株式会社小林コーセー研究所内 東京都中央区日本橋3-6-2

⑪出 願 人 株式会社小林コーセー 個代 理 人

弁理士 有賀 三幸

外2名

明

1. 発明の名称

化 粧 料

- 2. 特許請求の範囲
 - (1) 皮膜形成剤として、分子額の片末端にラジ カル重合性基を有するジメチルポリシロキサ ン化合物とアクリレート及び/又はメタクリ レートを主体とするラジカル重合性モノマー とをラジカル共重合して得たアクリルーシリ コーン系グラフト共重合体を含有することを 特徴とする化粧料。
- 3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、特定のオルガノシロキサン側鎖を 有するアクリルーシリコーン系グラフト共重合 体を皮膜形成剤として配合せしめてなる化粧料 に関し、更に詳しくは、耐水性及び耐油性並び に塗製物性に優れた皮膜を形成し、化粧機能性 が高く、使用性の良い化粧料の提供を目的とす

1

るものである。

[従来の技術]

従来より、化粧料には、各種の皮膜形成剤の 配合が行なわれており、それら皮膜形成剤の有 効な皮膜形成性を利用した製品として、代表的 には、ネイルエナメルなどの夹爪料、アイライ ナー、マスカラなどのアイメイクアップ料があ る。これら製品では、一般に塗膜の強度が要求 され、連続塗膜を形成する物質が用いられてい る。具体的には、ネイルエナメルに於いては二 トロセルロース、アルキッド樹脂、アクリル樹 脂、またアイライナー、マスカラに於いては、 合成樹脂エマルジョンであるポリ酢酸ビニルエ マルジョン、ポリアクリル酸エステルエマルジ ョン、或いはこれらの共重合物などの使用が知 られている.

また、化粧料に望まれる要求は一層高くな り、化粧膜に良好な特性を付与すべく、例えば 耐水性、耐油性があり、化粧くずれを防止する ためなどに皮膜形成剤の応用及び関発が行なわ

れてきた。

一方、メイクアップ 化配料に於いて特に化粧くずれしにくく、化粧持続性に優れるということが重要となり、撥水性のあるシリコーン油やシリコーン樹脂の使用が行われてきた。

[発明が解決しようとする課題]

前記したようにネイルエナメルやアイライナー、マスカラに於いて、皮膜形成剤の果たす役割は重要であるが、次のような点で不都合とするところがしばしば見受けられた。

3

[課題を解決するための手段]

本発明者等は、前記した実情に鑑み、鋭意研究を行なった結果、アクリルーシリコーン系グラフト共重合体が、皮膜形成性に優れ、またた皮膜形成性に優れ、耐性が良好であって、皮膜物性が良好であるとを見出いる。は、化粧機能性に優れ、使用性が良好を完成させたのである。

すなわち、本発明は、皮膜形成剤として、分子鎖の片末端にラジカル重合性基を有するジメチルポリシロキサン化合物とアクリレート及びノ又はメタクリレートを主体とするラジカル重合性モノマーとをラジカル共重合して得たアクリルーシリコーン系グラフト共重合体を含有した化粧料に関するものである。

以下、木発明の構成について説明する。

本発明に於いて皮膜形成剤として用いられる

ド樹脂、ショ解変性樹脂等を成分として配合するのが一般的である。従って、配合される可型剤、樹脂類による皮膜物性への影響、また製品系の安定性を考慮して設計する必要があった。

またアイライナー、マスカラで使用される公 知の合成樹脂エマルションに於いては耐水性の ある皮膜が形成されるものの、製造時に混入さ れる水浴性の活性剤や製品化の際の顔料分散に 水溶性の活性剤の使用により、水や杆などによ って皮膜そのものがはがれてしまう現象を生 じ、付着の良さ、化粧持続性の良さという点 で満足いくものではなかった。またアイライ ナー、マスカラの製品に於いては、イソパラ フィン、シリコーン油などの揮発性溶剤を配合 した非水系のタイプのものがある。この種の製 品は、水や杆に対して十分な耐性、すなわち耐 水性を有するが、形成される塗膜が主に高融点 ワックスに因るものであり、皮脂や油に対して 化粧くずれし易く、耐祉性の点で十分満足でき るところでなかった。

4

アクリルーシリコーン系グラフト共重合体は、分子鎖の片末端にラジカル重合性基を有するジメチルポリシロキサン化合物(A) と、アクリレート及び/又はメタクリレートを主体とするラジカル重合性モノマー(B) とをラジカル共重合させることにより合成されるものである。

(A) の分子組の片末端にラジカル重合性を有するジメチルボリシロキサン化合物は、下記の一般式(1) で示されるものである。

Me :メチル基

Ri:メチル基又は水素原子

R2 : 場合によりエーテル結合 1 個又は 2 個で 遮断されている、直鎖状又は分枝鎖状の 炭素銀を有する炭素原子 1 ~ 1 0 個の 2 価の飽和炭化水素基 £ : 3 ~ 3 0 0

R2 は場合によりエーテル結合 1 個又は 2 個で 適断されている直鎖状又は分枝鎖状の炭素鎖を 有する炭素原子 1 ~ 1 0 個の飽和炭化水素基を 表されるものであるが、これには具体的に

- CH₂ CH₂ O CH₂ CH₂

この分子額の片末端にラジカル重合性基を有する一般式(1) で変わされるジメチルポリシロ

7

2 : 3~300(前出)

しかして分子鎖の片末端にラジカル重合性基を有するジメチルポリシロキサン化合物として 好適に用いられるものの具体例としては以下に 述べるものが挙げられる。

キサン化合物は、代表的には下記の一般式 (2)で表わされる (メタ) アクリレート 置換クロロシラン化合物と一般式 (3) で表わされる 末端 水酸基置換ジメチルボリシロキサンと を常法 に従い、脱塩酸反応させることにより得ることができるが、合成方法は、これに限定されるものではない。

Ri:メチル基又は水素原子(前出)

R2: 場合によりエーテル結合 1 個又は 2 個で 進断されている。直鎖状又は分枝鋲状の 炭素鎖を有する炭素原子 1 ~ 1 0 個の 2 価の飽和炭化水素基(前出)

$$H0 = \begin{cases} Mc & Mc \\ I & I \\ SiO & Si - Me \end{cases}$$

$$Me = \begin{cases} Mc & Me \end{cases}$$

$$Me = \begin{cases} Mc & Me \end{cases}$$

$$Me = \begin{cases} Mc & Me \end{cases}$$

8

一方(B) のアクリレート及び/又はメタクリレートを主体とするラジカル集合性モノマーは、ラジカル集合性不飽和結合を分子中に1個有する化合物を意味し、使用されるアクリレート及び/又はメタクリレートとしては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ

本発明におけるラジカル重合性モノマーにおいて、上記したアクリレート及び/又はメタクリレート以外に必要に応じて種々の化合物を使用することができる。これらの重合性モノマーとしては、スチレン、置換スチレン、酢酸ビニル、(メタ)アクリル酸、無水マレイン酸、

1 1

が少なくなりすぎると、アクリルーシリコーン 系グラフト共重合体の強度が低下するために良 好な強度の皮膜の形成ができなくなることによ るものである。

(A)の分子鎖の片末端にラジカル重合性基を 有するジメチルポリシロキサン化合物と (B)の アクリレート及び/又はメタクリレートを主体 とするラジカル重合性モノマーとの共直合はベ ンゾイルバーオキサイド、ラウロイルバーオキ サイド、アゾビスイソブチロニトリル等の通常 のラジカル重合開始剤の存在下に行われ、溶液 重合法、乳化重合法、懸濁重合法、バルク重合 法のいずれの方法の適用も可能である。これら の中でも溶液重合法は、得られるグラフト共重 合体の分子量を最適範囲に調整することが容易 であることより好ましい方法である。用いられ る将媒としてはベンゼン、トルエン、キシレン などの芳香族炭化水素、メチルエチルケトン、 メチルイソプチルケトンなどのケトン類、酢酸 エチル、酢酸イソブチルなどのエステル類、イ

マレイン酸エステル、フマル酸エステル、塩化 ビニル、塩化ビニリデン、エチレン、プロピレ ン、ブタジエン、アクリロニトリル、ファ化オ レフィン等を例示することができる。

本発明において(A) の分子額の片末端にラジ カル血合性基を有するジメチルポリシロキサン 化合物と(B) のアクリレート及び/又はメタク リレートを主体とするラジカル血合性モノマー との 重合比率 ((A)/(B)) は 1/i9~1/1 の 範囲内 にあることが必要である。これは1/19末端にな って (A)の分子鎖の片末端にラジカル重合性基 を有するジメチルポリシロキサン化合物の割合 が少なくなりすぎると、形成後の皮膜の耐水性 が充分でなかったり、本発明のアクリルーシリ コーン系グラフト共重合体を溶解する溶剤とし て有用であるオクタメチルシクロテトラシロキ サン等の揮発性シリコーン油等への相容性が低 下することになったりし、また反対に 1/1を越 え (B)のアクリレート及び/又はメタクリレー トを主体とするラジカル重合性モノマーの割合

1 2

ソプロパノール、ブタノールなどのアルコール 類の 1 種又は 2 種以上の混合物が挙げられる。

重合反応は50~180℃、好ましくは60~120℃の温度範囲内において行なうことができ、この条件下に5~10時間程度で完結させることができる。このようにして製造合体さるアクリルーシリコーン系グラフト共重合体は50円のよりながりましたがある。3.000~約200,000、より分ましくは約5,000~約100,000の範囲にある範囲のが必要であり、また-30~+60℃の範囲のガラス転位温度を持つことが好ましい。

前記した本発明での共重合物は、皮膜形成剤として活用する各種の化粧料を用いることができる。この適用にあたっては、例えばネイルエナメルのような美爪料の場合、前記共重体を揮発性のイソパラフィン、酢酸エチル、酢酸ブチル、アセトン、トルエンなどは炭化水素に溶解させて配合することができ、塗布後には連続 壁膜が形成される。

配合量は10~70%、好ましくは30~ 60%である。共重合物の配合量が少なくなる と皮膜が薄くなり、その機能を期待するには不 十分となり、また多くなりすぎると製品の粘度 が高くなり、爪上に塗布しづらくなる。またこ の場合、膜塗物性は従来の製品がカンファ、フ タル酸誘導体、あるいはアルキッド樹脂などの 添加剤によって主にコントロールしていたのに 対し、本発明にあっては、アクリル鎖の組成変 化、またシリコン鎖の長さにより変化させて地 腹物性をコントロールする事が出来る。すなわ ち、アクリル組部分に例えばメチルメタクリ レートを多く導入すれば形成される膜は硬くな り、他方ブチルアクリレート、2-エチルヘキ シルアクリレート等を多くすれば軟かい皮膜と なすことが出来ると共に宿削に対する溶解性を 高める事が出来る。またシリコーン鎖を長くす ることによって塗膜に滑択性を付与する事が出 来る。

またアイライナー、マスカラの非水系アイ

1 5

のメーキャップ化粧料が挙げられる。 このことは、前記共重合物を皮膜形成成分として、 あるいは結合剤として使用しうるものであればよく、何れを問うものでない。

尚、本発明の化粧料は新記共重合物以外のの 分かかる。化粧料を構成体体的具体体的 のので、 のので、

[実施例]

以下、本発明について参考例及び実施例を挙 げてさらに説明する。尚、これらは本発明を何 ら限定するものでない。

上記したように、本発明に於いては、前記共 重合物を皮膜形成が要求される製品に利用する 事でその特性が発揮され、極めて有用な化粧料 が得られる。

本発明の化粧料としては美爪料、アイメイクアップ化粧料はもとより、クリーム、乳被等の 基礎化粧料、整髪料等の頭髪化粧料、ファンデーション、白粉、頬紅、アイシャドウ、口紅等

16

参考例 [1]

アクリルーシリコーン系グラフト共重合体の合成

下記化学式で表わされる片末端メタクリレート 置換 ジメチルポリシロキサン 3 5 g

通量

20.0

クリレートポリマーであることが確認され、 GPCによるポリスチレン換算重量平均分子量 は約13,000であり、ガラス転位温度は37℃で あった。

参考例 [2]

アクリル - シリコーン系グラフト 共重合体の合成

参考例 [1] と同様な条件下に下記化学式で表わされる片末端メタクリレート置換ジメチルポリシロキサン 2 5 g、メチルメタクリレート 5 0 g、 n - ブチルメタクリレート 1 5 g、酢酸ビニル 1 0 g から、グラフトポリマーを得た。このものの G P C によるポリスチレン置換 重量平均分子量は約 11,000であり、ガラス転位 温度は 2 6 °であった。

次に本発明で得た共重合物を用いた化粧料の

19

して製品を得た。

以上の如くして得た実施例1と比較例1のア ィライナーについて耐久テスト及び官能評価を 行った。その結果を表1に示す。

尚、耐久テストは、製品をナイロン樹脂板の上に6ミルのドクターブレードにて薄膜を作り、乾燥後、試験に供した。耐水性は水に、耐加性は人工皮脂に浸すことで評価した。また、療過強度は薄膜を手指でこすることで評価した。、その結果は、〇を良好、×を悪いとして表わした。

また、官能評価は女性パネル 2 0 名を用い、表 1 に記載した評価項目につき、非常に良いを3 点、良いまたはふつうであるを 2 点、悪いを1 点として行ない、それぞれの平均点が 2.5点以上を Φ、 1.5~2.5 点を O、 1.5点未満を×として表わした。

例を示す。

実施例〔1〕 アイライナー

(成分)	(重量部)
(1) イソパラフィン	46.0
(2) アクリルーシリコーン系グラ	30.0
フト共重合体(参考例 [1]で得	
たもの)	
(3) 有機性ベントナイト	3.0
(4) 1、3-ブチレングリコール	1.0

(製法)

(6) 着色颤料

(5) 香料

成分(1)に成分(2)を溶解し、成分(3)と(4)の混合物を加える。これに成分(5)、(6)を加え、3本ロールにて均一に分散した後、容器に充填して製品を得た。

比較例1 アイライナー

実施例 1 の処方中、成分(2)の代りにマイクロクリスタリンワックス 5 部、ロジン酸ペンタエリスリトール 2 5 郎とで置換した以外は同様に

2 0

表 1

試験項目	实 施 例 1	比較例1
(耐久テスト)		;
・耐水性	•	0
・耐油性	•	×
(官能計価)		
・擦過強度	U	×
・塗り易さ	0	0
・化粧膜の異和感	0	0
·化粧持続性	•	0
		Ī

表 1 から明らかなように、本発明品は、塗膜に耐水性、耐油性があり、接過に対する強度が良く、また化粧くずれしにくく、化粧もちに優れることが確認、実証された。

実筋例[2] ネイルエナメル

(成分) (重量部)(i) イソパラフィン 65.0

(2) アクリルーシリコーン系グラ 35.0 フト共重合体(参考例[2]で得た もの)

(3) 着色顔料

通量

(製法)

成分(1)に成分(2)を混合溶解後、成分(3)を均質 分散した後、容器に充填して製品を得た。

実施例[3] マスカラ

(成分)	(重量部)
(1) イソパラフィン	52.0
(2) アクリルーシリコーン系グ	ラ 25.0
フト共重合体(参考例 [1] で	17
たもの)	
(3) 有機性ベントナイト	3.0
(4) パラフィンワックス	5.0
(5) カルナパワックス	4.0

(6) 1,3-ブチレングリコール 1.0 (7) 香料

10 料 (A)

適無

10.0

2 3

後、水や汗また皮脂などに対して強いため、化 粧くずれしにくく、化粧持続性に優れたもので ある。

また本発明で使用される共重合物は、分子構 造を調整することによって性状を変えることが でき、製品や使用目的に応じた選択が可能であ り、またそれによって製品物性をコントロール することができる点でも有利である。

以

株式会社 **出颠人** 小林コーセー

代理人 弁理士 有 弁理士 髙 對 登志班 弁理士 小 ₽f 磨.

(製法)

成分(1)に成分(2)を溶解後、成分(3)~(6)を 洞熱 容解し、これに成分(7)、(8)を加え、 3 本ロール にて均…分散した後、容器に充填して製品を得

以上の如くして得た実施例[3]のマスカラ は、盤膜に耐水・耐油性があり、使用感触も良 好なものであった。

[発明の効果]

以上詳述した如く、本発明は、分子額の片末 端にラジカル重合性基を有するジメチルポリシ ロキサン化合物とアクリレート及び/又はメタ クリレートを主体とするラジカル重合性モノマ ーとをラジカル共重合して得たアクリルーシリ コーン系グラフト共重合体を皮膜形成剤として 配合することで、その機能が有効に発揮され、 化粧塑膜に耐水性、耐油性が付与され、塗膜物 性も良好となり、従来に増してきわめて優れた 化粧料の提供を可能としたのである。

かくして得られた本発明の化粧料は、使用

2.4

妩 補 正 誉 (自発)

平成元年 月23日

特許庁長官 吉田 田 文 叙

事件の表示

. 昭和63年特許顧謝172967号

発明の名称

化粧料

補正をする者

事件との関係 出頭人

28 旅 株式会社 小林 コーセー

化 畑

> 隹 東京都中央区日本個人形町1丁目3番6号(〒103) 共向ビル 電話(669)090津海

Æ (6870) 并埋士 有 質 三

匥

氏 (7756) 弁理士 高 野

補正位令の日付

-71-

8 丑 1. 3.24

杏

6. 補正の対象

明細帯の「発明の詳細な説明」の礁

- 7. 補正の内容

 - (2) 明細書中、第7頁、第6~7行 「-OH₂-、………+CH₂+3 (OH₂+3 (OH₂+1 (OH₂+1 (OH₂+1 (

「-OH₂-、+OH₂+3・、+OH₂+3・、+OH₂+16・、 -OH₂-OH (OH₂)-OH₂-、」と訂正する。

(3) 向第7頁、第16行、向第14頁、第12行、向第19頁、第3行および向第19頁、第14行

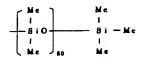
- 2 -

OH₃ Me

1

OH₃ = 000000H₂OH₂OOH₂OH₂OH₃OH₃OH₃CH₂SiO
1

Ne



- (9) 向第12頁、第9行かよび第18行 「1/1」とあるを「2/1」と訂正する。

「転位」とあるを「転移」と訂正する。

- (4) 同第8頁、第8行一般式(2)の次に、行をかえて「Me:メチル基 」を挿入する。
- (5) 同第8頁、第9行、同第8頁、第13行か よび同第9頁、第1行「(前出)」とあるを削除する。
- (6) 阿期 8 貞、第11行 「遮断されている。」とあるを「遮断されている。」とあるを「遮断されている。」とび正する。
- (7) 同期8頁、粒下行 一数式(3)の次に、行をかえて「Me:メテル 番」を挿入する。
- (8) 同第10頁、第2番目の式を次の通り訂正する。

- 3 -

「アンイソアチロニトリル」とあるを

「アソピスインアチロニトリル」と町正する。

- u4 阿琳19頁、乗15行 「26°」とあるを「26℃」と訂正する。
- ui) 阿蘇22页。「叔1」を次の恵り訂正する。

表 1

区板项目	夹脂剂 1	比較例1
(耐久ナスト)	!	
・耐水性	U	J
・射油性	U	×
・養地強度	U	×
(官能評価)		
・重りあさ	U	U
・化旺痰の異和感	U	U
·化硅符號性	Ø	U

(16) 同第23頁、 蚊下行
 「頗料」とあるを「疳色頗料」と訂正する。
 (17) 问第24頁、第2行
 「(3)~(6)を加熱」とあるを「(3)~(6)を加えて

加熱」と訂正する。

「製品を得た。」とある次に行をかえて次文 を挿入する。

「実施例〔4〕 アイライナー(乳化型)

(成分)

	(重量部)
(1) ステアリン酸	2.0
(2)セタノール	0.5
(3) ピースワックス	5.0
(4)セスキオレイン酸ソルピタン	0.5
(5)モノオレイン酸ソルピタン	0.5

(6) トリエタノールアミン

1.2

货量

(7) 增色與料 1 4.0

(8) ポリメタクリル酸 0.5

(9) アクリルーシリコーン米グラフト共直合体 1 2.5 (参考例〔1〕で待たもの)

UUイソペラフイン 1 2.5

UDパラオキシ安息香酸メチル 0.2

(製法)

02有裂水

成分(1)~(5) 及び(9)~ ull を 起合し、 加熱 格解 する。 これ に 放分(6)~(8) 及び ull~ u2 を 進合、

加熱格勝して加えた後、乳化を行ない、冷却

依容器に充填して製品を得た。 」

09 问第24頁。第6行

「 実施例 (3) のマスカラ 」とあるを

「実施例〔2〕、〔3〕及び〔4〕の製品」と訂正

- 6 -

- 7 -

する。

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS

IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

FADED TEXT OR DRAWING

BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

SKEWED/SLANTED IMAGES

COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

GRAY SCALE DOCUMENTS

LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

□ OTHER: _____